

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 6 月 26 日 (26.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/051562 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B22F 9/00 (74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13141
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 16 日 (16.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2001-384573 2001 年 12 月 18 日 (18.12.2001) JP  
特願 2002-98604 2002 年 4 月 1 日 (01.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 丸山 睦弘 (MARUYAMA, Mutsuhiro) [JP/JP]; 〒416-0933 静岡県富士市中丸379-1 サンハイム川島102 Shizuoka (JP).
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METAL OXIDE DISPERSION

(54) 発明の名称: 金属酸化物分散体

(57) Abstract: A metal oxide dispersion which comprises a dispersion medium and dispersed therein a metal oxide having a particle diameter smaller than 200 nm, and which can form a thin metal film on a substrate through low-temperature heating. When the dispersion is applied to a substrate and then heated, a thin metal film is formed.

(57) 要約:

本発明は、低温での加熱処理によって、基材の上に金属薄膜の形成が可能な、粒子径が200nm未満の金属酸化物が分散媒に分散した金属酸化物分散体に関する。該分散体を基板に塗布した後加熱処理することによって、金属薄膜が形成される。

WO 03/051562 A1

## 明 細 書

## 金属酸化物分散体

## 5 技術分野

本発明は、金属薄膜を形成するのに適した金属酸化物の分散体及びこの分散体を用いて基板上に金属薄膜を形成するための方法に関する。また、本発明は、多孔性金属薄膜の製造方法にも関する。

## 背景技術

- 10 基板上に金属薄膜を形成する方法として、真空蒸着法、スパッタ法、CVD法、メッキ法、金属ペースト法等が従来から知られている。この中で、真空蒸着法、スパッタ法、CVD法は、いずれも高価な真空装置を必要とし、いずれも成膜速度が遅いという問題がある。

- メッキ法によると、導電性を有する基材の上に、比較的容易に金属薄膜を形成  
15 することが可能であるが、絶縁基材の上に形成する場合には、導電層をはじめに形成する必要があるため、そのプロセスは煩雑なものになるという問題がある。  
さらに、メッキ法は溶液中での反応を利用するため、大量の廃液が副生し、この廃液処理に多大な手間とコストがかかるという問題もある。

- 金属ペースト法は、金属粒子を分散させた溶液を基材上に塗布し、加熱処理し  
20 て金属薄膜を得る方法であって、真空装置等の特別な装置を必要とせずプロセスが簡易であるという利点を有するが、金属粒子を溶融するには、通常、1000℃以上の高温を必要とする。したがって、基材はセラミック基材等の耐熱性を有する基材に限られ、また、基材が熱で損傷したり、加熱により生じた残留応力により基材が損傷を受けやすいという問題もある。

- 25 一方、金属粒子の粒径を低減することによって、金属ペーストの焼成温度を低減するという技術は公知である。例えば、特許第2561537号明細書には、粒径100nm以下の金属微粒子を分散した分散体を用いて金属薄膜を形成する方法が開示されている。しかしながら、ここで必要となる100nm以下の金属粒子の製造方法は、低圧下で揮発した金属蒸気を急速冷却する方法であるために、

大量生産が難しく、また、金属粒子のコストが非常に高くなるという問題を有している。金属酸化物粒子を分散させた金属酸化物ペーストを用いて金属薄膜を形成するという方法も知られている。特開平5-98195号公報には、結晶性高分子を含み、粒径300nm以下の金属酸化物を分散させた金属酸化物ペースト  
5 を加熱し、結晶性高分子を分解させて金属薄膜を得るという方法が開示されている。しかしながら、この方法では、300nm以下の金属酸化物を結晶性高分子中にあらかじめ分散させる必要があり、非常な手間を必要とするのに加えて、結晶性高分子を分解するのに400℃～900℃の高温を必要とする。したがって、使用可能な基材は、その温度以上の耐熱性を必要とし、使用可能な基材に制限が  
10 あるという問題がある。

以上のように、金属粒子あるいは金属酸化物粒子を分散させた分散体を基板上に塗布し、さらに加熱処理して金属薄膜を得る方法は、プロセスコストの安い方法である。しかし、金属粒子を用いる方法では、粒子の値段が非常に高価であるという問題を有し、また、金属酸化物粒子を用いる方法では、粒子を予め結晶性  
15 高分子中に分散させる必要があり、結晶性高分子を焼失させるために加熱処理温度が高いという問題があるため実用化されていないのが現状である。特に、民生分野で用いられる樹脂基材上への金属薄膜形成方法として適用するのは難しいというのが現状である。一方で、比較的低温の加熱処理によって、多孔性の金属薄膜を得ることは困難である。

20 金属多孔体膜の製造方法には、メッキ法、スラリー法が知られている。メッキ法は、ウレタンフォームなどの発泡樹脂の骨格表面にカーボン粉末等を付着させて導電性を付与し、その上にメッキで金属を析出させ、しかる後に発泡樹脂及びカーボン粉末を焼失させて金属多孔体を得るという方法である。しかしながらこの方法は製造工程が煩雑であるという欠点がある。一方、スラリー法は金属粉末  
25 または金属繊維をウレタンフォーム等の発泡樹脂の骨格表面に含浸塗布し、その後加熱することで、樹脂成分を焼失し金属粉末を焼結して金属多孔体を得るという方法である。この方法では、多孔性の樹脂に含浸させるために、原料である金属粉末あるいは金属繊維は小さな粒径をもつ必要があり、通常数十 $\mu\text{m}$ ～数百 $\mu\text{m}$ の粒径をもったものが使用される。しかしながら、小さな粒径の金属粉末の

製造には、熔融金属のスプレーによる方法、粉碎法等の煩雑な製造工程を必要とし、従って原料が高価であるという問題がある。また、小粒径の金属粉末は表面積が大きいために発火、爆発の危険が伴い、そのために製造設備にコストがかさむという問題もかかえている。さらに、得られる多孔体の孔径は、含浸させる発

5 泡樹脂の穴径を反映したものになるため、数十 $\mu\text{m}$ 以上になる。

金属粉末でなく、金属酸化物粉末を樹脂バインダーと混合し、金型で所定の形状に成形し、ついで酸化性雰囲気中で加熱して樹脂バインダーを焼失させて多孔性金属酸化物焼結体を得、引き続き還元性雰囲気中で焼成することで金属多孔体

10 がら、この方法では、孔径 $1\mu\text{m}$ 前後の小さな孔径を有する金属多孔体を安価な金属酸化物原料から作成できるという利点があるが、加圧工程が必要となるため、製造工程は煩雑であるという問題がある。さらに、樹脂バインダーとして用いられる樹脂は、ポリビニルアルコール樹脂、ブチラール樹脂、アクリル樹脂等の親水性樹脂であり、圧縮された状態にあるこれらのバインダーを完全に焼失させる

15 ためには $1000^{\circ}\text{C}$ 以上の高温を要し、高温対応の焼成装置が必要になるという製造装置上の問題がある。

金属酸化物粉末を有機バインダーと混合し、加圧成形をすることなく還元雰囲気中で焼成すると、有機バインダーは圧縮された環境にないため、より低温、例えばポリビニルアルコールをバインダーに用いた場合で $700^{\circ}\text{C}$ で除去できる

20 (特表 $2000-500826$ 号公報)。しかし、金属酸化物粒子間が圧縮されていないために、還元して得られる金属粒子間の融着が進まず、造粒された金属粉末が得られるのみであって金属多孔体は得られない。

即ち、金属酸化物を原料に用いて、加圧工程等の煩雑な工程を経ることなく、また低温で $1\mu\text{m}$ 以下の小さな孔径を有する多孔性金属薄膜を得る方法は知られていないのが現状である。

25

そこで、本発明の課題は、安価に、かつ、低温での加熱処理によって、基材の上に密着性の高い薄膜の形成が可能な金属酸化物分散体、及びこの金属酸化物分散体を用いて、基材上に金属薄膜を製造する方法を提供することである。また、多孔性の金属薄膜を得るための製造方法を提供することである。

## 発明の開示

本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

- 5     1.    粒子径が200nm未満の金属酸化物及び分散媒を含む金属酸化物分散体であって、該分散媒が、多価アルコール及び／またはポリエーテル化合物を含有する該金属酸化物分散体。
  2.    多価アルコールの炭素数が10以下である、前項1記載の金属酸化物分散体。
- 10    3.    多価アルコールが、糖アルコールである前項1または2に記載の金属酸化物分散体。
  4.    ポリエーテル化合物が、炭素数2～8の直鎖状および環状のオキシアルキレン基を繰り返し単位とする脂肪族ポリエーテルである、前項1～3のいずれか1項に記載の金属酸化物分散体。
- 15    5.    ポリエーテル化合物の分子量が150以上6000以下である、前項1～4のいずれか1項に記載の金属酸化物分散体。
  6.    ポリエーテル化合物が、分子量250以上1500以下のポリエチレングリコール及び／またはポリプロピレングリコールである、前項5記載の金属酸化物分散体。
- 20    7.    金属酸化物を還元することによって得られる金属の体積抵抗値が $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下である、前項1～6のいずれか1項に記載の金属酸化物分散体。
  8.    金属酸化物が酸化銅又は酸化銀である、前項1～7のいずれか1項に記載の金属酸化物分散体。
- 25    9.    金属酸化物が酸化第一銅である、前項8記載の金属酸化物分散体。
  10.   金属酸化物の含有量が、金属酸化物分散体の総重量に対して5～90重量%である、前項1～9のいずれか1項に記載の金属酸化物分散体。
  11.   金属酸化物分散体中に、金属粉を、該金属粉と金属酸化物微粒子の合計が金属酸化物分散体の総重量に対して5重量%以上95重量%以下となるよう

な量で含有する、前項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物分散体。

- 1 2. 上記金属粉が、金、銀、銅、パラジウム、白金、ニッケル、クロム、アルミニウム、錫、亜鉛、チタン、タングステン、タンタル、バリウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、ビスマス、イリジウム、コバルト、インジウム、  
5 鉄、鉛からなる群より選ばれる金属種の少なくとも一種を含む、前項 1 1 記載の金属酸化物分散体。

1 3. 金属酸化物分散体中に、熱硬化性樹脂を金属酸化物分散体の総重量に対して 0. 1 ～ 2 0 重量%含有する、前項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物分散体。

- 10 1 4. 金属酸化物分散体中に、多価アルコール及びポリエーテル化合物以外の、金属酸化物を還元しうる還元剤を、金属酸化物分散体の総重量に対して 0. 1 ～ 7 0 重量%含有する、前項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物分散体。

- 1 5. 多価アルコールの含有量が、金属酸化物分散体の総重量に対して 0. 1 重量%以上 9 5 重量%以下である、前項 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物分散体。  
15

1 6. ポリエーテル化合物の含有量が、金属酸化物分散体の総重量に対して 0. 1 ～ 7 0 重量%である、前項 1 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物分散体。

- 20 1 7. ポリエーテル化合物の含有量が、金属酸化物分散体の総重量に対して 0. 1 重量%未満である、前項 1 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物分散体。

- 1 8. 前項 1 6 に記載の金属酸化物分散体を焼成して得られる、1 次粒子径が 2 0 0 n m 未満の金属微粒子が複数個集まり接触部分が融着して形成された金属薄膜。  
25

1 9. 前項 1 7 に記載の金属酸化物分散体を焼成して得られる、1 次粒子径が 2 0 0 n m 未満の金属微粒子が複数個集まり接触部分が融着して形成された、多孔構造を有する金属薄膜。

2 0. 前項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物分散体を基板に塗布

した後、加熱処理することを含む、金属薄膜の製造方法。

21. 加熱処理を非酸化性雰囲気中において行うことを含む、前項20記載の金属薄膜の製造方法。

22. 金属酸化物分散体を基板に塗布した後、不活性雰囲気中で加熱焼成し、引き続き還元性雰囲気中において加熱焼成することを含む、前項20記載の金属薄膜の製造方法。

23. 加熱処理温度が50℃以上500℃以下である、前項20～22のいずれか1項に記載の金属薄膜の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

10 以下に本発明を詳細に説明する。

上述の通り、本発明に係る金属酸化物分散体は、粒子径が200nm未満の金属酸化物、及び分散媒を必須成分として包含する。また、さらに本発明の金属酸化物分散体は、分散媒が多価アルコール及び／またはポリエーテル化合物を含有することを特徴とする。以下これらの成分について説明する。

15 本発明に用いられる金属酸化物の粒子径は200nm未満であり、好ましくは100nm未満、さらに好ましくは30nm未満である。ここで、粒子径とは1次粒径を指し、電子顕微鏡等による形態観察によって測定できる。粒子径が200nm未満の場合には、金属酸化物が還元されて得られる金属微粒子の粒径が小さいため、その表面エネルギーが大きくなり、融点が低下して、金属粒子間が低温で融着して金属薄膜を形成すると考えられる。金属酸化物粒子の粒径が小さい程、金属酸化物粒子は還元されやすくなるので、還元の容易性の観点からは、金属酸化物粒子は小さい方が好ましい。金属酸化物の粒子径が200nm以上になると、還元処理によって得られる金属粒子間の融着が充分でなく、緻密で強固な構造体を得ることが出来ない。一方、粒径が100nm未満であると、微小液滴を押し出して微細な配線を形成するインクジェット法の導電性インクとして使用  
25 することが可能になるので、エッチング処理なしで微細回路を形成する場合に好ましい。

金属酸化物は、加熱処理によって還元されるものであれば、いかなるものでも使用可能である。個々の金属酸化物粒子は単独の金属酸化物で構成されていても

よく、また複数の金属酸化物で構成されている複合金属酸化物であっても良い。金属酸化物を還元することによって得られる金属の体積抵抗値は好ましくは  $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  以下、さらに好ましくは  $1 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  以下である。このような金属酸化物を用いると、得られる金属薄膜の電気伝導性が高いので好ましい。  
5 い。この種の金属酸化物としては、例えば、酸化銀、酸化銅、酸化パラジウム、酸化ニッケル、酸化鉛、酸化コバルト等を例示できる。中でも、容易に還元が可能であって、還元後の電気伝導度の高い酸化銅及び酸化銀が特に好ましい。酸化銀としては、酸化第一銀、酸化第二銀及び酸化第三銀等があり、銀の酸化状態には制限はないが、粒子の安定性から、酸化第一銀がより好ましい。酸化銅として  
10 は、酸化第一銅及び酸化第二銅等があり、銅の酸化状態に制限はないが、金属銅への還元の容易性から、酸化第一銅が特に好ましい。

これらの金属酸化物は、市販品を用いてもよいし、公知の合成方法を用いて合成することも可能である。市販品としては、シーアイ化成株式会社から、平均粒径約  $30 \text{ nm}$ （公称）の酸化第二銅微粒子がある。また、粒子径が  $200 \text{ nm}$  未満の酸化第一銅の合成方法としては、アセチルアセトナト銅錯体をポリオール溶媒中で  $200^\circ\text{C}$  程度で加熱して合成する方法（アンゲバンテ ケミ インターナ  
15 ショナル エディション、40号、2巻、p. 359、2001年）や、有機銅化合物（銅-N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン錯体）を、ヘキサデシルアミン等の保護剤存在下で、不活性雰囲気中で、 $300^\circ\text{C}$  程度の高温で加熱する方法（ジャーナル オブ アメリカン ケミカルソサイエティ 1999年 1  
20 21巻 p. 11595）が公知である。

また、本発明で用いられる金属酸化物は粒径が  $200 \text{ nm}$  以下であって、加熱処理時の粒子間の融着が妨げられない限りにおいて、金属酸化物粒子の一部が還元可能な金属酸化物以外の材料によって置換されていてもよい。還元可能な金属  
25 酸化物以外の材料とは、例えば、金属、 $500^\circ\text{C}$  以下の加熱によって還元されない金属酸化物、あるいは有機化合物である。中心部分が金属でありその表面が金属酸化物によって覆われた、コア-シェル型の金属-金属酸化物複合微粒子が例として挙げられる。

本発明で用いられる金属酸化物微粒子は、金属酸化物分散体中でお互いが弱く



凝集していても差し支えないが、スクリーン印刷で塗布するような場合には、凝集体がスクリーンに目詰まりを起こさない様に、印刷前に再分散可能であることが好ましい。また、インクジェットで塗布する用途には、凝集体の粒径が100nm未満であることが好ましい。これらの凝集体を2次凝集体といい、その粒径はレーザー散乱法により求めることが可能である。

金属酸化物の重量は、金属酸化物分散体の総重量に対して5重量%以上95重量%以下であり、好ましくは10重量%以上80重量%以下である。5重量%未満の場合には、1回の塗布・焼成によって得られる金属薄膜の膜厚が薄くなり、また、95重量%を越えると、分散体の粘度が上がりすぎて基材の上に塗布するのが難しくなるという問題がある。

本発明に使用される分散媒は、有機溶媒及び／または水であり、有機分散媒の例として、液状であるアルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒およびエーテル系溶媒を例示できる。

ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒、およびエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジオール2,4、2-メチルペンタンジオール2,4、ヘキサンジオール2,5、ヘプタンジオール2,4、2-エチルヘキサンジオール1,3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、トリエチレング

- リコール、トリプロピレングリコール、グリセロールなどの多価アルコール系溶媒、およびエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリ
- 5 コールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノー2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、
- 10 プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。
- 15 ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルー*n*-プロピルケトン、メチルー*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチルー*i*-ブチルケトン、メチルー*n*-ペンチルケトン、エチルー*n*-ブチルケトン、メチルー*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセ
- 20 トニルアセトン、アセトフェノンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタジオン、3, 5-オクタジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチルー2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチルー3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-
- 25 -ヘプタンジオンなどのβ-ジケトン類などが挙げられる。

アミド系溶媒としては、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*-エチルホルムアミド、*N*, *N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-エチルアセトアミド、*N*, *N*-ジエチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンア

ミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルピペリジン、N-アセチルピロリジンなどが挙げられる。

エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、  
10 酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、  
15 酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、  
20 乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

エーテル系溶媒としては、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテルなどが挙げられる。

これらの分散媒は、単独で用いても、2種以上の分散媒を混合して用いても良い。特に、インクジェット塗布用途には、粒子径が200nm未満の金属酸化物を均一に分散させることができ、かつ金属酸化物分散体の粘度が低ければ好ましい。

- 5 本発明の金属酸化物分散体は、分散媒に多価アルコール及び／またはポリエーテル化合物を含有していることが必要である。多価アルコール、ポリエーテル化合物は固体であっても液体であってもよい。金属酸化物分散体に含有される多価アルコール、ポリエーテル化合物が固体である場合、これらは上述の有機溶媒及び／または水である分散媒に溶解させて使用することができる。一方、金属酸化物分散体に含有される多価アルコール、ポリエーテル化合物が液体である場合には、それ自身が分散媒としての役割を果たす。

- 本発明において、多価アルコールとは、水酸基を2個以上有する化合物を言うものとする。また、ポリエーテル化合物とは、エーテル結合を2個以上有する化合物を言うものとする。ここで、水酸基とエーテル結合をいずれも2個以上有する化合物については、以下の基準によっていずれかに分類するものとする；
- 15 (i) 分類の対象となる化合物の水酸基の数（以下、 $n_1$ とする）がエーテル結合の数（以下、 $n_2$ とする）よりも多い場合（ $n_1 > n_2$ ）には、多価アルコールと分類し、(ii) また、 $n_1 < n_2$  または  $n_1 = n_2$  の場合には、ポリエーテル化合物と分類する。例えば、三糖類の一種であるマルトトリオースは、分子骨格中に、水酸基を11個、エーテル結合を5個有する化合物であるので、上記基準によれば、多価アルコールと分類される。また、トリエチレングリコールは、分子骨格中に、水酸基とエーテル結合をそれぞれ2個有する化合物であるので、上記基準によれば、ポリエーテル化合物と分類される。

- 金属酸化物分散体中に多価アルコールを含有することによって、同分散体中の金属酸化物粒子の分散性が向上する。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2, 3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、1, 1, 1-トリスヒドロキシ
- 25

- メチルエタン、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール等を例示できる。また、グリセロール、トレイトール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ペンチトール、ヘキシトール等の糖アルコール類も使用可能であり、ペンチトールにはキシリトール、リビトール、アラビトールが含まれる。また、ヘキシトールには、マンニトール、ソルビトール、ズルシトール等が含まれる。また、グリセリンアルデヒド、ジオキシアセトン、トレオース、エリトルロース、エリトロース、アラビノース、リボース、リブローース、キシロース、キシルロース、リキソース、グルコース、フルクトース、マンノース、イドース、ソルボース、グロース、タロース、タガトース、ガラクトース、アロース、アルトロース、ラクトース、キシロース、アラビノース、イソマルトース、グルコヘプトース、ヘプトース、マルトトリオース、ラクツロース、トレハロース、等の糖類も使用可能である。これらの多価アルコールは還元性を有するので金属酸化物を還元する際に好ましい。
- 15 特に好ましい多価アルコールは、炭素数が10以下の多価アルコールであり、その中でも液状であって粘度の低いものは、前述のように、それ自身が分散媒の役割を果たすことができるので好ましい。このような多価アルコールとして、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール等が挙げられる。
- 20

また、多価アルコールの中でもとりわけ、グリセロール、トレイトール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ペンチトール、ヘキシトール等の糖アルコール類は、金属酸化物分散体中の金属酸化物微粒子の耐凝集性を特に向上させるので好ましい。

25

多価アルコールの好ましい添加量は、金属酸化物分散体の総重量に対して0.1重量%以上95重量%以下、さらに好ましくは1重量%以上90重量%以下である。0.1重量%未満では、金属酸化物粒子の分散性向上の効果が小さく、95重量%を超えると、分散体中の金属酸化物の量が少なくなって良質な金属薄膜

を形成しづらいので好ましくない。これらの多価アルコールは単独で用いても良いし、複数の多価アルコールを混合して用いても良い。

金属酸化物分散体中にポリエーテル化合物を含有することによって、同分散体を焼成して得られる金属薄膜の緻密性が向上し、また基材との接着性が向上する。

- 5 ポリエーテル化合物は、骨格中にエーテル結合を有する化合物であり、分散媒に均一に分散することが好ましい。更に、金属酸化物分散体がポリエーテル化合物を含有するか否かによって、その金属酸化物分散体によって得られる金属薄膜の微視構造は異なったものになる。金属酸化物分散体中のポリエーテル化合物の含有量が金属酸化物分散体の総重量に対して0.1重量%未満である場合には、得
- 10 られる金属薄膜は孔径1  $\mu\text{m}$ 以下の多孔構造を有する多孔性金属薄膜である。一方、金属酸化物分散体中のポリエーテル化合物の含有量が金属酸化物分散体の総重量に対して0.1～70重量%以下である場合には、得られる金属薄膜には孔はわずかしがなく、またその孔径も小さく、従って緻密性がより向上する。

- ポリエーテル化合物を金属酸化物分散体に加えることによって、焼成して得ら
- 15 れる金属薄膜の緻密性及び接着性が向上する理由は定かではないが、焼成時において、金属酸化物微粒子間の局所的な造粒を防ぎ、また、ごく少量のポリエーテル化合物がそのまま、もしくはポリエーテル化合物がカーボンに還元されてバインダーとして金属薄膜中、あるいは基材との界面に残るためと考えられる。

- また、ポリエーテル化合物は、金属酸化物が還元されて得られる金属によって
- 20 分解されやすく、また、水素等の還元ガスが共存する雰囲気では特に、触媒的に低温で分解されやすく、容易に消失しやすいので好ましい。また、ポリエーテル化合物は、それ自身が還元性を有するので、金属酸化物を還元する際に好ましい。

- ポリエーテル化合物は、金属酸化物微粒子の分散媒への分散性の観点から、非結晶性のポリエーテル化合物が好ましく、中でも特に繰り返し単位が炭素数2～
- 25 8の直鎖状または環状のオキシアルキレン基である脂肪族ポリエーテルが好ましい。繰り返し単位が炭素数2～8の直鎖状または環状のアルキレン基である脂肪族ポリエーテルの分子構造は、環状であっても直鎖状であっても分岐状であってもよく、2元以上のポリエーテルコポリマーあるいは2元以上のポリエーテルブロックコポリマーであっても良い。具体的には、ポリエチレングリコール、ポリ

プロピレングリコール、ポリブチレングリコールのようなポリエーテルホモポリマーのほかに、エチレングリコール／プロピレングリコール、エチレングリコール／ブチレングリコールの2元コポリマー、エチレングリコール／プロピレングリコール／エチレングリコール、プロピレングリコール／エチレングリコール／  
5 プロピレングリコール、エチレングリコール／ブチレングリコール／エチレングリコールなどの直鎖状の3元コポリマーが挙げられるがこれらに限定されるものではない。ブロックコポリマーとしては、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールのような2元ブロックコポリマー、さらにポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリ  
10 リエチレングリコール、ポリプロピレングリコールリエチレングリコールポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールリエチレングリコールなどの直鎖状の3元ブロックコポリマーのようなポリエーテルブロックコポリマーが挙げられる。

本発明で使用されるポリエーテル化合物は、分子構造中に他の官能基を含んで  
15 いてもよく、例えば、アルコール基、エステル基、グリシジル基、イミド基、アルキル基、アミド基、エステル基、アミノ基、フェニル基、アルデヒド基、カーボネート基、イソシアネート基、スルホン基などであり、またはこれらの基の組み合わせにより構成される、アルキルエステル基およびアルキルアミド基、アルキルカーボネート基などの置換基を含むが、これらに特に限定されるものではない。また、重合能のあるビニル基、ビニリデン基、ビニレン基、グリシジル基、  
20 アリル基、ないしはこれらの基を含むアクリレート基、メタクリレート基も含まれる。これらの官能基は、分子中に複数個あってもよく、例えば糖、あるいは糖アルコール等の多価アルコール基を分子中に含んでも良い。

糖アルコールに含まれるヒドロキシル基にポリマー鎖が結合した構造としては、  
25 グリセロール、トレイトール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ペンチトール、ヘキシトール等に含まれるヒドロキシル基にポリマー鎖が結合した、グリセロールリエチレングリコールポリプロピレングリコール、エリスリトールリエチレングリコールポリプロピレングリコールリエチレングリコールなどを例示できる。また、糖鎖の具体的な例としては、グリセリンアルデヒド、ジオ

キシアセトン、トレオース、エリトルコース、エリトロース、アラビノース、リ  
ボース、リブコース、キシロース、キシルコース、リキソース、グルコース、フ  
ルクトース、マンノース、イドース、ソルボース、グロース、タロース、タガト  
ース、ガラクトース、アロース、アルトコース、ラクトース、キシロース、イソ  
5 マルトース、グルコヘプトース、ヘプトース、マルトトリオース、ラクツロース、  
トレハロースなどが挙げられる。

また、本発明で用いられる脂肪族ポリエーテルの末端基は、特に限定されない。  
末端基として、水酸基、炭素数 1 ～ 8 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルエ  
ーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、  
10 ウレタン基またはトリアルキルシリル基によって変性したもの等が挙げられる。  
以下に、その具体例として、脂肪族ポリエーテルの末端基を変性した例を記載す  
る。

少なくとも一つの末端をアルキルエーテル化した例として、メチルエーテル、  
エチルエーテル、プロピルエーテル、グリシジルエーテル等でエーテルとしたも  
15 のが挙げられ、具体的には例えば、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、  
ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレングリコールジメチル  
エーテル、ポリイソブチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコ  
ールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチ  
レングリコールジブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル、  
20 ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンポリプロピレング  
リコールジメチルエーテル、グリセリンポリエチレングリコールトリメチルエー  
テル、ペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラメチルエーテル、ペ  
ンチトールポリエチレングリコールペンタメチルエーテル、ソルビトールポリエ  
チレングリコールヘキサメチルエーテル等がある。

25 末端にエステル基を持つ脂肪族ポリエーテル類としては、少なくとも一つの末  
端を、例えば、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、アクリル酸エステル、メ  
タクリル酸エステル、安息香酸エステルとしたもの等が挙げられる。また、アル  
キレングリコール類の末端をカルボキシメチルエーテル化し、この末端のカルボ  
キシル基をアルキルエステル化したものも好適に用いられる。具体的には例えば、



ポリエチレングリコールモノ酢酸エステル、ポリエチレングリコールジ酢酸エステル、ポリプロピレングリコールモノ酢酸エステル、ポリプロピレングリコールジ酢酸エステル、ポリエチレングリコールジ安息香酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、  
5 テル、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールビスカルボキシメチルエーテルジメチルエステル、ポリプロピレングリコールビスカルボキシメチルエーテルジメチルエステル、グリセリンポリエチレングリコールトリ酢酸エステル、ペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラ酢酸エステル、ペンチトールポリエチレングリコールペンタ酢酸エステル、ソル  
10 ビトールポリエチレングリコールヘキサ酢酸エステル等が好ましい例として挙げられる。

末端にアミド基を持つ脂肪族ポリエーテル類としては、少なくとも一つの末端をカルボキシメチルエーテル化し、そのあとでアミド化する方法、ヒドロキシ末端をアミノ基変性したあとにアミド化する方法、等が挙げられ、具体的には、  
15 リエチレングリコールビス（カルボキシメチルエーテルジメチルアミド）、ポリプロピレングリコールビス（カルボキシメチルエーテルジメチルアミド）、ポリエチレングリコールビス（カルボキシメチルエーテルジエチルアミド）、グリセリンポリエチレングリコールトリカルボキシメチルエーテルジメチルアミド、ペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラカルボキシメチルエーテルジ  
20 メチルアミド、ペンチトールポリエチレングリコールペンタカルボキシメチルエーテルジメチルアミド、ソルビトールポリエチレングリコールヘキサカルボキシメチルエーテルジメチルアミド等が好適に用いられる。

末端にアルキルカーボネート基を持つ脂肪族ポリエーテル類としては、例えば上記アルキレングリコール類の少なくとも一つの末端に、ホルミルエステル基をつける方法が挙げられ、具体的には、ビスメトキシカルボニルオキシポリエチレ  
25 ングリコール、ビスエトキシカルボニルオキシポリエチレングリコール、ビスエトキシカルボニルオキシポリプロピレングリコール、ビス *tert*-ブトキシカルボニルオキシポリエチレングリコール等が挙げられる。

末端にウレタン基やトリアルキルシリル基で変性した脂肪族ポリエーテル類も

使用することができる。トリアルキルシリル変性ではトリメチルシリル変性が特に好ましく、これはトリメチルクロロシランやトリメチルクロロシリルアセトアミドまたはヘキサメチルジシラザン等によって変性できる。

分散媒への溶解性と金属酸化物の分散性の観点から、最も好ましい脂肪族ポリ  
5 エーテルの末端基は水酸基である。ポリエーテル化合物の内、低分子量で液状のものは、それ自身が分散媒として使用可能である。

ポリエーテル化合物を含む金属酸化物分散体を焼成して導電性の高い金属薄膜を得るためには、ポリエーテル化合物は、低温での焼成によって焼失することが好ましく、好ましい分子量は150～6000であり、さらに好ましい分子量の  
10 範囲は250～1500である。用いるポリエーテル化合物の分子量が大きすぎると焼成時に焼失しづらくなり、金属薄膜中に残るポリエーテル化合物が多量になる。金属薄膜中に残るポリエーテル化合物が多量になると、金属薄膜の体積抵抗値が高くなるなどの問題を生ずる場合がある。また、ポリエーテル化合物の分子量が大きすぎると分散媒への分散性が十分でなくなるので好ましくない。一方、  
15 分子量が小さすぎると加熱処理して得られる金属薄膜の成膜性、及び緻密性が低下するので好ましくない。

金属酸化物分散体に加えるポリエーテル化合物の量は、金属酸化物分散体の総重量に対して0.1～70重量%、より好ましくは1～50重量%である。ポリ  
エーテル化合物の添加量が0.1重量%未満である場合には、金属酸化物からの  
20 還元によって得られる金属の、金属粒子間の緻密性が低くなり、また基材との密着性が低下する傾向がある。一方、ポリエーテル化合物の添加量が70重量%を越えると金属酸化物分散体の粘度が増加する傾向があるので好ましくない。

金属酸化物を分散媒に分散させる方法としては、粉体を液体に分散する一般的な方法を用いることができる。例えば、超音波法、ミキサー法、3本ロール法、  
25 2本ロール法、アトライター、バンバリーミキサー、ペイントシェイカー、ニーダー、ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル等を挙げることができる。通常は、これらの分散手段の複数を組み合わせて分散を行う。多価アルコール（及び／又はポリエーテル化合物）が液状である場合には、多価アルコール（及び／又はポリエーテル化合物）と金属酸化物を分散媒に加え、同時に分散処理を行うこ

とができる。一方、多価アルコール（及び／又はポリエーテル化合物）が固体である場合には、多価アルコール（及び／又はポリエーテル化合物）を分散媒に溶解させた後、得られる溶液に金属酸化物を加えて分散処理を行うことが好ましい。これらの分散処理は室温で行ってもよく、溶媒の粘度を下げるために、加熱して

5 行ってもよい。200 nm未満の粒子径を有する金属酸化物を本発明で用いる分散媒中で合成することによって、金属酸化物の分散処理を省略することも可能である。

金属酸化物分散体の中で、特に好ましいのは、炭素数10以下の多価アルコールを分散媒として用い、かつ、上述のポリエーテル化合物を分散媒中に含むもの

10 である。

金属酸化物分散体中に金属酸化物粒子とは別に金属粉を含有させると、加熱処理によって得られる金属接合層の特性を改善すると同時に、使用する金属酸化物微粒子の量を削減することが可能であり、好ましい。使用しうる金属粉には特に制限はなく、金、銀、銅、パラジウム、白金、ニッケル、クロム、アルミニウム、

15 錫、亜鉛、チタン、タングステン、タンタル、バリウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、ビスマス、イリジウム、コバルト、インジウム、鉄、鉛、等を例示することができ、1種、あるいは複数種の金属粉を、目的に応じて選択すればよい。高い導電性を求める場合には、工業的に安価に入手が可能な銀、ニッケル、銅が特に好ましく用いられる。銀は金属薄膜に高い耐酸化性を与えるという利点

20 もあり好ましい。また、金属接合層に、耐マイグレーション性を必要とする場合には、耐マイグレーションに強い銅粉を多く加えればよい。

これらの金属粉の粒子径に特に制限はなく、用途によって好ましい粒径の金属粉を用いればよい。焼成によって金属薄膜を得る場合には、金属粉の好ましい粒径は100  $\mu$ m以下、更に好ましくは10  $\mu$ m以下である。金属粉の粒子径が1

25 00  $\mu$ m以上の場合には、金属粉と金属酸化物微粒子のサイズの違いが大きすぎ、金属接合層の平滑性が低下するので好ましくない。金属酸化物分散体をインクジェット用インクに用いる場合には、好ましい金属粉の粒径は、200 nm以下、さらに好ましくは100 nm以下である。

金属酸化物分散体に加える金属粉の量は、該金属粉と金属酸化物微粒子の含有

量の合計が、金属酸化物分散体の総重量に対して5重量%以上95重量%以下となるように添加するのが好ましい。また、金属粉と金属酸化物微粒子の重量比は9:1~1:9となるのが好ましい。加える金属粉と金属酸化物微粒子の含有量が5重量%未満では添加の効果が小さく、また、95重量%を超えると金属酸化物分散体の粘度が上昇して、分散体の塗布、充填が難しくなるので好ましくない。

5 また、金属粉と金属酸化物微粒子の比率は重量比9:1~1:9の範囲をはずれると、2種の粒子を混合する効果が小さくなるので好ましくない。

前記金属酸化物分散体中に熱硬化性樹脂を添加すれば、加熱硬化によって金属面との接着性が向上し、また強度が向上するので好ましい。使用しうる熱硬化性樹脂は、使用する分散媒に可溶であって、また金属酸化物分散体の分散性を悪化させない限りにおいて特に制限はない。例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、

10 レゾール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、メラミン樹脂、ウレア樹脂、ポリイミド樹脂等を例示できる。

エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、(クレゾール)ノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール型、レゾルシン型、テトラヒドロキシフェノルエタン型、ポリアルコールポリグリコール型、グリセリントリエーテル型、ポリオレフィン型、エポキシ化大豆油、シクロペンタジエンジオキシド、ビニルシクロヘキセンジオキシドなどが挙げられる。

15

液状のエポキシ樹脂は粘度が低いので好ましく、フェノキシアルキルモノグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、N,Nジグリシジルアニリン、N,Nジグリシジルトルイジン、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントグリシジルエーテルおよび液状の各種ポリシロキサンジグリシジルエーテルなどが例示される。

20

25

液状のエポキシ樹脂の中では、多価アルコール分散媒に良く分散できる、アルコール型エポキシ樹脂がより好ましく用いられ、例えば、ポリエチレングリコー

ルジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル等を例示することができる。

本発明に用いるエポキシ硬化剤としては一般的なエポキシ硬化剤を用いることができる。例えば、脂肪族ポリアミン系としてトリエチレンテトラミン、m-キシレンジアミンなどがあり、芳香族アミン系としてはm-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルフォンなどがあり、第三級アミン系としてはベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノールなどがあり、酸無水物系としては無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などがあり、三フッ化ホウ素アミンコンプレックス系としてはBF<sub>3</sub>-ピペリジンコンプレックスなどがある。また、ビスフェノールAなどのビスフェノール化合物でも良い。ジシアンジアミド、2-エチル-4-メチルイミダゾール、トリス（メチルアミノ）シランなども用いることができる。樹脂系硬化剤としてはリノレン酸二量体とエチレンジアミンなどから作ったポリアミド樹脂、両端にメルカプト基を有するポリスルフィド樹脂、ノボラック系フェノール樹脂などがある。これらは単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

硬化剤の添加量は硬化剤の種類により異なり、例えば酸無水物系などのように化学量論的にグリシジル基と反応する場合は、エポキシ当量から最適添加量が決められる。また触媒的に反応する場合は、3～30重量%が一般的である。これらの硬化剤の室温での反応性が高い場合は使用直前に開始剤を含む液を接着剤に混合したり、硬化剤を100μm程度のゼラチンなどのカプセルに封入したマイクロカプセルにするなどができる。

熱硬化性樹脂の他の例であるポリイミド樹脂は、その前駆体であるポリアミド酸溶液を加熱縮合して得られるものであって、本発明で用いることができるポリアミド酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミノ化合物から製造することができる。テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフ

フェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2'-ビス[5-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物等を例示することが可能であり、また、ジアミノ化合物としては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン等を例示することができる。

15 本発明で金属酸化物分散体に加える熱硬化性樹脂の量は、分散媒とポリエーテル化合物と該熱硬化性樹脂の総重量に対して好ましくは0.1~20重量%、さらに好ましくは1~10重量%である。熱硬化性樹脂の量が0.1重量%未満では添加の効果が小さく、また20重量%を超えると、金属接合層の導電性が著しく低下するので、金属薄膜形成材料としては不適である。

20 本発明では、多価アルコール及びポリエーテル化合物が還元性を有し、金属酸化物を還元する効果があるが、多価アルコール及びポリエーテル化合物の他に、さらに金属酸化物を還元しうる還元剤が金属酸化物分散体中に添加されていると、金属酸化物の還元がさらに容易になるので好ましい。この場合、金属酸化物を還元できる限りにおいて、使用可能な還元剤に特に制限はなく、無機還元剤であっても有機還元剤であってもよい。無機還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム等水素化合物、二酸化イオウ等のイオウ化合物、亜硫酸塩などの低級酸化物の塩、ヨウ化水素、炭素、などを例示できる。

多価アルコール、ポリエーテル化合物以外の有機還元剤としては、アルデヒド類、ヒドラジン、ジイミド類、シュウ酸などを例示できる。アルデヒド類として

は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、ピ  
5 バリンアルデヒド、カプロンアルデヒド、ヘプトアルデヒド、カプリルアルデヒ  
ド、ペラゴンアルデヒド、ウンデシルアルデヒド、ラウリンアルデヒド、トリデ  
シルアルデヒド、ミリスチンアルデヒド、ペンタデシルアルデヒド、パルミチン  
アルデヒド、マルガリンアルデヒド、ステアリンアルデヒド等の脂肪族飽和アル  
デヒド、グリオキサール、スクシンジアルデヒド等の脂肪族ジアルデヒド、アク  
10 ロレイン、クロトンアルデヒド、プロピオールアルデヒド等の脂肪族不飽和アル  
デヒド、ベンズアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、*m*-トルアルデヒド、*p*-ト  
ルアルデヒド、サリチルアルデヒド、シンナムアルデヒド、 $\alpha$ -ナフトアルデヒ  
ド、 $\beta$ -ナフトアルデヒド等の芳香族アルデヒド、フルフラール等の複素環式ア  
ルデヒド等を例示できる。

ジイミド類は、例えば、アゾジカルボン酸塩、ヒドロキシルアミン-*O*-スル  
ホン酸、*N*-アレンスルホニルヒドラジドまたは*N*-アシルスルホニルヒドラジ  
15 ドを熱分解することで得られる。*N*-アレンスルホニルヒドラジドまたは*N*-ア  
シルスルホニルヒドラジドとしては、*p*-トルエンスルホニルヒドラジド、ベン  
ゼンスルホニルヒドラジド、2, 4, 6-トリスイソプロピルベンゼンスルホニ  
ルヒドラジド、クロロアセチルヒドラジド、*o*-ニトロベンゼンスルホニルヒ  
ドラジド、*m*-ニトロベンゼンスルホニルヒドラジド、*p*-ニトロベンゼンスルホ  
20 ニルヒドラジド等を例示することができる。

多価アルコール及びポリエーテル化合物以外の還元剤の含有量は、金属酸化物  
分散体総重量に対して、0.1～70重量%、好ましくは0.1～50重量%、  
より好ましくは0.1～20重量%、さらに好ましくは1～10重量%である。

また本発明では、焼成して得られる金属薄膜の強度を向上させ、また、基材と  
25 の接着性を向上させる目的で、金属酸化物分散体中に、金属アルコキシド化合物  
等の金属酸化物前駆体を添加することも可能である。金属アルコキシド化合物は、  
 $M(OR^1)_n$ の一般式で表され、ここでMは金属元素、 $R^1$ はアルキル基、*n*  
は金属元素の酸化数である。Mとしては、シラン、チタン、ジルコニア、アルミ  
ニウム等、アルキル基としては、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*n*-ブ

チル基、tert-ブチル基等を例示できるが、代表的な金属アルコキシド化合物を列挙すると、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ（n-プロポキシ）シラン、テトラ（i-プロポキシ）シラン、テトラ（n-ブトキシ）シラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン等の珪素化合物、テトラエトキシチタン、テトラ（n-プロポキシ）チタン、テトラ（i-プロポキシ）チタン、テトラ（n-ブトキシ）チタン、テトラ-sec-ブトキシチタン、テトラ-tert-ブトキシチタン等のチタン化合物等であり、これらは液状の化合物であって、金属酸化物分散体に容易に分散が可能であるので好ましい。また、 $(R^2)_x(M)(OR^1)_{n-x}$ （ $n-x$ は1以上）で表される金属アルコキシドのように、金属に直接有機基 $R^2$ が付加した化合物も使用可能である。有機基 $R^2$ は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、ブチル基等である。

金属粉、熱硬化性樹脂、還元剤、金属アルコキシド等の材料を金属酸化物分散体に分散させる方法としては、超音波法、ミキサー法、3本ロール法、2本ロール、アトライター、バンバリーミキサー、ペイントシェイカー、ニーダー、ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、法等の一般的な方法を用いることができる。これらの分散は、金属酸化物及び、多価アルコール（及び／又はポリエーテル化合物）を分散媒に分散させると同時に行なっても差し支えない。

次に、本発明の金属酸化物分散体を用いて、基板上に金属薄膜を形成する方法（基板と金属薄膜とからなる積層体を形成する方法）を説明する。

基板としては、無機及び有機基板いずれも使用可能である。無機基板としては、ガラス基板、シリコン、ゲルマニウム等の半導体基板、ガリウムヒ素、インジウムアンチモン等の化合物半導体基板等を用いこともできるし、これらの表面に他の物質の薄膜を形成したうえで用いることも可能である。この場合、薄膜としては、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、銅、銀、タンタル、タンゲステン、オスミウム、白金、金等の金属の他に、二酸化ケイ素、フッ素化ガラス、リンガラス、ホウ素-リンガラス、ホウケイ酸ガラス、多結晶シリコン、アルミナ、チタニア、ジルコニア、窒化シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ホウ素、水素化シルセスキオキサン、ITO（インジウム錫オキシド）等の無機



化合物、メチルシルセスキオキサン、アモルファスカーボン、フッ素化アモルファスカーボン、ポリイミド等からなる薄膜を用いることができる。

有機基板としては、金属酸化物分散体の加熱処理温度において熱的な損傷を受けない限りにおいて制限はなく、例えば、ポリイミド基板、ポリエチレンテレフ  
5 タレート（PET）基板、アラミド基板、エポキシ基板、フッ素樹脂基板等の基板を使用可能である。

金属薄膜の形成に先立ち、密着性向上等の目的で、上記基板の表面をあらかじめプラズマ処理、電子線処理等の物理的手法で処理しても良いし、また密着向上剤等の化学的手法により処理してもよい。この場合の密着向上剤としては、いわ  
10 ゆるシランカップリング剤として用いられるものやアルミニウムキレート化合物等を使用することができる。好ましく用いられるものとして、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、  
15 ビニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシ  
20 ラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムビス（エチルアセトアセテート）モノアセチルアセトネート、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）等が挙げられる。これらの密着向上剤を塗布するにあたっては、必要に応じて、他の添加物を加えたり、溶媒で希釈して用いてもよい。密着向上剤による処理は、公知の方法で行うことができる。  
25

また有機基板との密着性を向上する目的には、有機基板をアルカリ水溶液中に浸漬して加熱する手法をとることも可能である。例えば、ポリイミド樹脂であれば、5M程度の水酸化カリウム溶液で5分程度処理することにより、イミド環が

開裂して生成するカルボキシル基がアンカー効果に寄与することが公知である。

本発明の金属酸化物分散体を用いて、基板上に金属薄膜を形成するには、先ず、基板上に金属薄膜分散体を塗布する。塗布方法は、分散体を基板に塗布する場合に用いられる一般的な方法を用いることができ、例えば、スクリーン印刷方法、  
5 ディップコーティング方法、スプレー塗布方法、スピンのコーティング方法、インクジェット方法等が挙げられる。分散体を基板上に塗布する際の塗布厚は、好ましくは0.1～100  $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは1～30  $\mu\text{m}$ である。

- 分散体を基板上に塗布した後に、分散体が塗布された基板を、金属酸化物を金属に還元するに十分な温度で加熱処理することによって基板上に金属薄膜を形成  
10 させる。得られる金属薄膜が酸化されやすい場合には、非酸化性雰囲気中において加熱処理することが好ましい。金属酸化物が金属酸化物分散体中の還元剤（多価アルコール、ポリエーテル化合物、追加で添加される多価アルコール及びポリエーテル化合物以外の還元剤）のみで還元されにくい場合には、還元性雰囲気  
15 で焼成することが好ましい。また、不活性雰囲気中で焼成したのち、引き続き還元性雰囲気中において焼成すると得られる金属薄膜の緻密性はさらに向上するのでより好ましい。非酸化性雰囲気とは酸素等の酸化性ガスを含まない雰囲気であり、不活性雰囲気と還元性雰囲気がある。不活性雰囲気とは、例えばアルゴン、ヘリウム、ネオンや窒素等の不活性ガスで満たされた雰囲気であり、また、還元  
20 性雰囲気とは、水素、一酸化炭素等の還元性ガスが存在する雰囲気を指す。これらのガスは焼成炉中に充填して密閉系として焼成しても良いし、あるいは焼成炉を流通系にしてこれらのガスを流しながらしても良い。非酸化性雰囲気中で焼成する場合には、焼成炉中を一旦真空に引いて焼成炉中の酸素を除去し、非酸化性ガスで置換するすることが好ましい。また、焼成は、加圧雰囲気で行なっても良いし、減圧雰囲気で行なっても良い。
- 25 これらの還元処理における、好ましい加熱処理温度は50℃以上500℃以下、より好ましくは80℃以上400℃以下、さらに好ましくは100℃以上350℃以下である。本発明の金属酸化分散体に必須成分として含有されるポリエーテル化合物及び／または多価アルコールは、このような比較的低温において、焼失（または分解）され得る。50℃未満の温度で金属酸化物を還元する場合には、

金属酸化物分散体の保存安定性が悪くなる傾向があるので好ましくない。また 500℃より高い場合には、多くの有機基材の耐熱性を超えてしまい有機基材上に使用が不可能となるので好ましくない。加熱処理に必要な時間は、金属酸化物の種類、加熱雰囲気、加熱処理温度、並びに加熱処理すべき分散体の形状及び大きさによって影響を受ける。酸化銅を金属酸化物として用いた場合、塗膜がマイクロメートルオーダーの薄膜である場合であって、水素ガスを薄めずに還元ガスとして用い、200℃～300℃程度の加熱処理温度を設定した場合には、1～2時間で充分である。

また、同一の金属酸化物であっても、粒径が大きいものに比べて粒径が小さいものは還元されやすいことから、粒径が大きい場合には還元性雰囲気での焼成が必要である場合であっても、粒径が小さい場合には不活性雰囲気中での焼成のみで還元がなされる場合がある。このような場合には、不活性雰囲気での焼成により実用上問題のない金属薄膜を形成することが可能である。

本発明の金属酸化物分散体を焼成して得られる金属薄膜は、粒子径が200nm未満の金属酸化物微粒子を原料とするため、その微視構造は原料の金属酸化物微粒子が還元されて得られる1次粒子径が200nm未満の金属微粒子がお互いに融着した構造であり、さらに詳しくは、1次粒子径が200nm未満の金属微粒子がお互いに融着してグレインを形成し、さらにグレイン同士が接触・融着して薄膜を形成した構造であり、これは焼成後の金属薄膜を電子顕微鏡で観察することで確認できる。

また、金属酸化物微粒子が還元されて得られる金属微粒子がお互いに融着して形成される金属グレインの大きさは、加熱処理の雰囲気やその温度、処理時間によって影響を受ける。高温で長時間の加熱処理によって金属グレインはより大きくなる。また、還元性雰囲気での加熱によっても金属グレインは大きくなる傾向がある。金属グレインの大きさが大きい程、また金属グレイン同士が緻密にパッキングされて金属グレイン間の孔構造が小さく、少なくなる程、金属薄膜の導電性は金属バルクの値に近づくので、導電性の薄膜としてより好適に用いられる。

以下で述べるように、金属酸化物分散体中におけるポリエーテル化合物の含有量の多寡によって、その金属酸化物分散体を焼成することによって得られる金属

薄膜の構造は異なったものとなる。

ポリエーテル化合物の含有量が、金属酸化物分散体の総重量に対して 0.1 ~ 70 重量%以下である金属酸化物分散体を焼成して得られる金属薄膜は、金属グレイン同士が緻密にパッキングされ、その体積抵抗値は金属バルクの値に近いので、例えば、実装分野において低い体積抵抗値を要求される配線材料や接続材料に好適に用いられる。

一方、ポリエーテル化合物の含有量が、金属酸化物分散体の総重量に対して 0.1 重量%未満である金属酸化物分散体を焼成して得られる金属薄膜は、多孔構造を有するので、その表面積は大きく、従って電極等の用途に好適に用いられる。

10 本発明の製造方法により、1  $\mu$ m以下の孔径を有する多孔性金属薄膜の製造が可能である。

本発明の金属薄膜製造方法は、金属酸化物微粒子を還元して生成する金属微粒子の粒子間融着によって金属薄膜を得る方法であり、還元により粒子間に働く自発的な融着引力を利用するため、加圧工程を必要としない。また、上述したように、金属酸化物微粒子の1次粒子径が200 nm未満と非常に小さいことと、ポリエーテル化合物及び多価アルコールがそれ自身還元性を有することによって、金属粒子間の自発的な融着がより容易になるものと考えられる。また、高温で焼失する有機バインダーを用いないので、比較的低温の加熱処理で金属薄膜を製造することが可能である。多価アルコール又はポリエーテル化合物は比較的低温の焼成によって、自身は酸化・分解し、揮発するので、金属薄膜中にこれらの絶縁性成分は残りにくく、従って金属薄膜の体積抵抗値は低くなる。さらには、上述のように、金属酸化物分散体におけるポリエーテル化合物の含有量を調整することによって、多孔性の金属薄膜を容易に得ることができる。また、基板上に塗布する金属酸化物分散体の厚みを制御することによって、得られる金属薄膜の膜厚を任意に制御することが可能であり、特に微細回路を形成する際に必要となる極薄の金属層を容易に形成できるという利点を有するので、樹脂付き金属箔等の用途に特に好適に用いられる。

金属酸化物分散体が金属粉を含む場合には、金属粉の間を金属微粒子が還元されて生成する金属微粒子が融着した金属薄膜が焼成によって得られる。従って、

本発明で得られる金属薄膜の金属成分は、金属酸化物が還元されて得られる金属種と、金属粉として添加される金属種からなる。金属酸化物が還元されて得られる金属種と金属粉の金属種は異なっている、同じであっても構わない。金属薄膜を構成しうる金属種を例示すると、金、銀、銅、パラジウム、白金、ニッケル、

5 クロム、アルミニウム、錫、亜鉛、チタン、タングステン、タンタル、バリウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、ビスマス、イリジウム、コバルト、インジウム、鉄、鉛であり、金属薄膜はこれらの金属種の少なくとも1種を含む。

本発明の金属薄膜の製造方法は、比較的低温での焼成によって金属微粒子をその場 (in-situ) 生成させ、粒子間を融着させて金属薄膜を製造する方法

10 であり、用いる原料粒子は高価な金属微粒子ではなく、安価な金属酸化物であるため、金属薄膜を安価に製造できるという利点を有する。また、金属酸化物微粒子を結晶性高分子等の特別な媒体 (分解するために高温を必要とする) にあらかじめ分散させる必要がないために、500℃以下という比較的低温の加熱処理により金属薄膜の形成が可能であり、従って、プロセスコストが安いという利点を

15 有する。つまり、本発明の金属薄膜の製造方法は、安価な原材料を用いて、低温での焼成プロセスにより金属薄膜を製造できる方法である。

#### 実施例

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによってなんら限定されるものではない。

20 本発明における銅酸化物粒子の1次粒径と、焼成して得られる金属薄膜の表面形態は、日立製作所製走査型電子顕微鏡 (S-4700) を用いて表面を観察して測定した。金属酸化物分散体中の金属酸化物の平均2次粒径は堀場製作所製レーザー散乱式粒度分布計 (LA-920) を用い測定した。得られた金属薄膜の体積抵抗率は、低抵抗率計ロレスターGP (三菱化学株式会社製) を用いて4短

25 針法で求めた。

(実施例1：酸化第二銅微粒子分散体の調整、及び多孔性銅薄膜の製造例)

酸化第二銅ナノ粒子 (粒径10~100nm、公称平均粒径30nm、シーアイ化成株式会社製) 5gを、ジエチレングリコール5gに加え、株式会社キーエンス社製攪拌脱泡機 (HM-500) にて、攪拌モード10分、脱泡モード5分

の条件で分散処理を行って、酸化第二銅微粒子分散体を得た。得られた酸化第二銅分散体を、スライドガラス上に、長さ2 cm、幅1 cm、厚み20  $\mu\text{m}$ になるように塗布した。焼成炉内に上記スライドガラスを入れ、炉内を真空ポンプで脱気した後、水素ガスを1リットル/分の流量で流した。焼成炉の温度を室温から  
5 250℃まで1時間かけて昇温し、250℃に到達後、この温度でさらに1時間加熱して焼成した。冷却後、スライドガラスを取り出してスライドガラスを観察したところ、得られた銅薄膜は、厚み4  $\mu\text{m}$ で、孔径約0.3  $\mu\text{m}$ の多孔性薄膜であった。また、この薄膜はスライドガラスからスコッチテープで容易に剥離することが可能であり、この薄膜の体積抵抗値は $5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ であった。

10 (実施例2：酸化第二銅微粒子分散体の調整、多孔性銅薄膜の製造例)

分散媒をエチレングリコールに変えて、実施例1と同様の分散方法で酸化第二銅微粒子分散体を調整した。焼成温度を200℃に変える以外は実施例1と同じ条件で、酸化第二銅分散体を水素焼成した。この薄膜はスライドガラスからスコッチテープで容易に剥離することが可能であり、この薄膜の体積抵抗値は6  $\times$   
15  $10^{-5} \Omega \text{cm}$ であった。冷却後、スライドガラスを取り出してスライドガラスを観察したところ、厚み4  $\mu\text{m}$ で、孔径約0.2  $\mu\text{m}$ の多孔構造を有する多孔性銅薄膜が形成していた。

(実施例3：酸化第二銅微粒子分散体の調整、多孔性銅薄膜の製造例)

分散媒をジエチレングリコールと水の1：1混合分散媒に変えて、実施例1と  
20 同様の分散方法で酸化第二銅微粒子分散体を調整した。焼成雰囲気アルゴンに変え、また焼成温度は350℃で、焼成炉を密閉系にして、焼成炉の温度を室温から350℃まで1時間かけて昇温し、350℃に到達後、この温度でさらに1時間加熱して焼成した。冷却後、スライドガラスを取り出してスライドガラスを観察したところ、得られた銅薄膜は、厚み5  $\mu\text{m}$ で、孔径約0.5  $\mu\text{m}$ の多孔性  
25 銅薄膜であった。また、この薄膜はスライドガラスからスコッチテープで容易に剥離することが可能であり、この薄膜の体積抵抗値は $5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ であった。

(実施例4：酸化第二銅微粒子分散体の調整、及び銅薄膜の製造例)

酸化第二銅ナノ粒子（粒径10～100 nm、公称平均粒径30 nm、シーア

イ化成株式会社製) 5 g とポリエチレングリコール (平均分子量 600、和光純薬工業 (株) 製) 1 g とエチレングリコール (和光純薬工業 (株) 製) 4 g とを混合し、実施例 1 と同じ分散条件で、酸化第二銅微粒子分散体を得た。得られた酸化第二銅分散体を、スライドガラス上で、長さ 5 cm、幅 1 cm、厚み 10  $\mu$  m になるように塗布した。焼成炉内に上記スライドガラスを入れ、炉内を真空ポンプで脱気した後、水素ガスを 1 リットル/分の流量で流した。焼成炉の温度を室温から 250℃まで 1 時間かけて昇温し、250℃に到達後、この温度でさらに 1 時間加熱処理した。冷却後、スライドガラス上に、厚み 8  $\mu$  m の均質な銅薄膜が形成していることを確認した。この薄膜はスライドガラスとの接着性が高く、スコッチテープによる剥離試験で、剥がれなかった。またこの薄膜の体積抵抗率は  $1.5 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  と、低い値であった。

(実施例 5～7：酸化第二銅微粒子分散体の調整、及び銅薄膜の製造例)

酸化第二銅ナノ粒子 (粒径 10～100 nm、公称平均粒径 30 nm、シーアイ化成株式会社製) 5 g と、エチレングリコール (和光純薬工業 (株) 製) 4.5 g と平均分子量 400、600、1000 のポリエチレングリコール (和光純薬工業 (株) 製) それぞれ 0.5 g を混合し、実施例 1 と同じ分散条件で、酸化第二銅微粒子分散体を得た。実施例 4 と同様の手順で銅薄膜を形成した。得られた銅薄膜はいずれもスライドガラスとの接着性が高く、スコッチテープによる剥離試験で、いずれも剥がれなかった。またこの薄膜の体積抵抗値は  $2 \sim 3 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  と、低い値であった。

(実施例 8：酸化第二銅微粒子分散液の調整、及び銅被膜の製造例)

酸化第二銅ナノ粒子 (粒径 10～100 nm、公称平均粒径 30 nm、シーアイ化成株式会社製) 4 g と、水 2 g と平均分子量 400 のポリエチレングリコール (和光純薬工業 (株) 製) 2 g を混合し、実施例 1 と同じ分散条件で、酸化第二銅微粒子分散体を得た。実施例 4 と同様の手順で銅被膜を形成した。得られた銅被膜はスライドガラスからスコッチテープで容易に剥離することが可能であり、体積抵抗値は  $4 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  であった。

(実施例 9：酸化第一銅微粒子分散体の合成、及び銅薄膜の製造例)

ガラス製の三口フラスコ内で、酢酸銅 (和光純薬工業製) 2.7 g および精製

水 0.9 g を、ジエチレングリコール 90 ml に加えた。オイルバス中で 190℃ まで昇温し、その温度のまま 2 時間加熱を続けた。2 時間で反応を終了し、室温まで冷却後、日立工機株式会社製の遠心分離機で生成物を遠心沈降させ、上澄み液中に残る未反応の酢酸銅等を捨てた。遠心分離沈殿物に 100 ml のジエチレングリコールを加えて超音波分散し、遠心分離によって 20,000 G の重力で粒径が 100 nm より大きい酸化第一銅粒子を沈降させ、上澄みに残った 100 nm 以下の酸化第一銅粒子を、再び遠心分離で 35,000 G の重力で沈降させて、100 nm 以下の酸化第一銅粒子を沈殿物として得た。得られた粒子の一部をスライドガラス上にとり、85℃ で真空乾燥したのち、電子顕微鏡で表面形態を観測し、酸化第一銅の 1 次粒径は 30 ~ 100 nm であり、その平均粒径は 80 nm であった。また、レーザー散乱法で観測された平均 2 次粒径は 120 nm であった。

酸化第一銅粒子 0.3 g に対し、ポリエチレングリコール（平均分子量 400、和光純薬工業（株）製）を 0.12 g、ジエチレングリコール 0.18 g を加えて、超音波分散を施し、酸化第一銅分散体とした。得られた酸化第一銅分散体を、スライドガラス上で、長さ 5 cm、幅 1 cm、厚み 30  $\mu$ m になるように塗布した。焼成炉内に上記スライドガラスを入れ、炉内を真空ポンプで脱気した後、水素ガスを 0.1 リットル/分の流量で流した。焼成炉の温度を室温から 300℃ まで 1 時間かけて昇温し、300℃ に到達後、この温度でさらに 1 時間加熱処理した。冷却後、スライドガラス上に、厚み 8  $\mu$ m の均質な銅薄膜が形成していることを確認した。得られた銅薄膜はスライドガラスとの接着性が高く、スコッチテープによる剥離試験で、剥がれなかった。またこの薄膜の体積抵抗率は  $4 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$  と、低い値であった。

（実施例 10：酸化第一銅微粒子分散体の合成、及び銅薄膜の製造例（混合分散媒を用いる例））

実施例 9 で得られた酸化第一銅粒子 0.3 g に対し、ポリエチレングリコール（平均分子量 400、和光純薬工業（株）製）を 0.12 g、エチレングリコール 0.05 g、エタノール 0.13 g を加えて、超音波分散を施し、酸化第一銅分散体とした。実施例 9 と同様にスライドガラス上に、塗布、焼成を行なって、



厚み  $9\ \mu\text{m}$ 、体積抵抗率は、 $6.0 \times 10^{-6}\ \Omega\text{cm}$ の銅薄膜を得た。得られた銅薄膜はスライドガラスとの接着性が高く、スコッチテープによる剥離試験で、剥がれなかった。

- (実施例 11：酸化第一銅微粒子分散体の合成、及び銅薄膜の製造例（不活性雰囲気と還元雰囲気との 2 段階焼成を行なう例））

実施例 9 で得られた酸化第一銅微粒子分散体を焼成するにあたり、直接  $300^\circ\text{C}$  で水素還元処理を行なうのではなく、まず、スライドガラスを、ホットプレート上に置き、ホットプレート全体に窒素ガスをフローさせながら、室温から  $250^\circ\text{C}$  までホットプレート温度を上昇させ、 $250^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成した。冷却後、仮焼成した上記スライドガラスを、焼成炉に移しかえ、焼成炉を真空ポンプで充分排気したのち、炉中に水素ガスをフローさせ、 $300^\circ\text{C}$  で 1 時間還元焼成し、膜厚が  $5\ \mu\text{m}$  の銅薄膜を得た。銅薄膜の体積抵抗値は、 $3 \times 10^{-6}\ \Omega\text{cm}$  と極めて低い値であった。また、得られた銅薄膜はスライドガラスとの接着性が高く、スコッチテープによる剥離試験で、剥がれなかった。

- 15 (実施例 12：糖アルコールを含有する酸化第一銅微粒子分散体の合成、及び銅薄膜の製造例)

実施例 9 で得られた、粒径  $100\text{nm}$  以下の酸化第一銅粒子  $0.1\text{g}$  と、ポリエチレングリコール（平均分子量  $400$ 、和光純薬工業（株）製）を  $0.1\text{g}$  と、ソルビトール  $0.1\text{g}$  をエチレングリコール  $0.7\text{g}$  を加えて、超音波分散を施し、酸化第一銅を  $10$  重量%含む酸化第一銅分散体を得た。分散直後の銅分散体中の酸化第一銅の平均 2 次粒径は  $120\text{nm}$  であった。超音波分散後、同分散体を一晩放置したが、同分散体中の酸化第一銅の平均 2 次粒子径に変化は無かった。

得られた同分散体を、ライン&スペース  $30\ \mu\text{m}$  のスクリーン印刷版（株式会社ソノコム製）を用いてポリイミドフィルム上にスクリーン印刷を行なったところ、良好な印刷性を示した。焼成炉内に上記スライドガラスを入れ、炉内を真空ポンプで脱気した後、水素ガスを  $1$  リットル/分の流量で流した。焼成炉の温度を室温から  $250^\circ\text{C}$  まで 1 時間かけて昇温し、 $250^\circ\text{C}$  に到達後、この温度ですらに 1 時間加熱処理した。冷却後、ポリイミドフィルムを取り出してその表面を顕微鏡で観察したところ、断線なく銅配線が形成されていることが確認された。

(実施例 13 : 糖アルコールを含有する酸化第一銅微粒子分散体の合成、及び銅薄膜の製造例)

用いる糖アルコールがエリスリトールである以外は実施例 12 と同じ重量比で同じ手順で、酸化第一銅分散体を調整し、超音波分散後、その酸化第一銅分散体  
5 を一晩放置したが、同分散体中の酸化第一銅の平均 2 次粒子径は 120 nm で変化は無かった。同分散体について、実施例 12 と同様、ライン&スペース 30  $\mu\text{m}$  のスクリーン印刷版を用いてポリイミドフィルム上にスクリーン印刷を行なったところ、良好な印刷性を示した。実施例 12 と同様の加熱処理を行ない、冷却後、ポリイミドフィルムを取り出してその表面を顕微鏡で観察したところ、断  
10 線なく銅配線が形成されていることが確認された。

(実施例 14 : 金属粉を含有する酸化第二銅微粒子分散体の合成、及び銅薄膜の製造例)

酸化第二銅微粒子 (粒径 10 ~ 100 nm、公称平均粒径 30 nm、シーアイ化成株式会社製) 5 g と、エチレングリコール (和光純薬工業製) 4 g と、ポリ  
15 エチレングリコール (平均分子量 600) と、銀粒子 (平均粒径 2.5  $\mu\text{m}$ 、シグマアルドリッチ社製) 0.5 g を実施例 1 と同様の方法で分散を行って銀粒子を含む酸化第二銅微粒子分散体を得て、実施例 1 と同様の方法で焼成を行なった。得られた銀粒子含有銅薄膜の体積低効値は  $7 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$  であった。得られた薄膜は、銀粒子を含まない銅薄膜に比べて、耐酸化性が強かった。また、得ら  
20 れた薄膜はスライドガラスとの接着性が高く、スコッチテープによる剥離試験で、剥がれなかった。

(実施例 15 : エポキシ樹脂を含有する酸化第二銅微粒子分散体の合成、及び銅薄膜の製造例)

酸化第二銅微粒子 (粒径 10 ~ 100 nm、公称平均粒径 30 nm、シーアイ化成株式会社製) 5 g と、エチレングリコール (和光純薬工業製) 4.5 g と、  
25 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル 0.1 g と、ポリエチレングリコール (分子量 600) 0.4 g を、実施例 1 と同様の方法で分散を行った。分散後、エポキシ硬化剤としてマイクロカプセル化硬化剤 (ノバキュア HX-3088、旭化成エポキシ株式会社製) 0.03 g を加えて、へらでかき混ぜた後、実

施例 1 と同様の方法で焼成を行い、体積抵抗率を測定した。体積抵抗値は  $7 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  であった。得られた銅薄膜とスライドガラス間の接着性は、エポキシ樹脂を含まない分散体に比べて極めて高かった。

(実施例 16 : ポリイミド樹脂を含有する酸化第二銅微粒子分散体の合成、及び  
5 銅薄膜の製造例)

ビス (4-アミノフェニル) エーテル 10.0 g と無水ピロメリト酸 10.9 g を N-メチルピロリドン (NMP) 100 g に溶解し、室温で 1 h 攪拌することによって、ポリアミド酸の NMP 溶液を得た。本ポリアミド酸溶液 2 g に、酸化第二銅微粒子 (粒径 10 ~ 100 nm、公称平均粒径 30 nm、シーアイ化成  
10 株式会社製) 5 g と、エチレングリコール (和光純薬工業製) 3 g を加え、実施例 1 と同様の方法で分散を行った。この分散体を、3 cm × 3 cm の大きさに切り出したポリイミドフィルム (東レ・デュポン社製カプトンフィルム、膜厚 50  $\mu\text{m}$ ) 上に塗布し、水素雰囲気中、350℃の温度で 1 時間還元処理を行い、ポリイミドフィルム上に、ポリイミド含有銅薄膜を形成した。銅薄膜は導電性を  
15 有し、体積抵抗率は、 $9 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  であった。得られた銅薄膜は、ポリアミド酸なしでポリイミドフィルム上に焼成した薄膜に比べ、密着性が極めて高かった。

(実施例 17 : 還元剤を含有する酸化第二銅微粒子分散体の合成、及び多孔性銅薄膜の製造例)

20 酸化第二銅ナノ粒子 (粒径 10 ~ 100 nm、公称平均粒径 30 nm、シーアイ化成株式会社製) 5 g と、ジエチレングリコール (和光純薬工業 (株) 製) 4.5 g と、プロピオンアルデヒド (和光純薬工業株式会社) 0.5 g を加え、実施例 1 と同様の手法で分散を行なって、酸化第二銅微粒子分散体を得た。得られた分散体を、実施例 4 と同じようにスライドガラス上に塗布し、焼成炉中、アルゴンガスを 0.1 リットル/分の流量で流しながら室温から 350℃まで 1 時間か  
25 けて昇温し、350℃に到達後、この温度でさらに 1 時間加熱処理した。得られた銅薄膜の体積抵抗値は、 $3 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  と低い値であった。

(実施例 18 : シリコンウエハへの銅薄膜の製造例)

酸化第二銅ナノ粒子 (粒径 10 ~ 100 nm、公称平均粒径 30 nm、シーアイ

イ化成株式会社製) 5 g と、エチレングリコール (和光純薬工業 (株) 製) 4. 5 g と、ポリエチレングリコール (和光純薬工業株式会社) 0. 5 g を加え、実施例 1 と同様の手法で分散を行なって、酸化第二銅微粒子分散体を得た。あらかじめ信越化学株式会社製表面処理剤 (LS-3150) を用いて表面処理を行なった 5 インチのシリコンウエハを、ミカサ株式会社製スピンコーター (1H-D7 型) にセットし、シリコンウエハ上に、上記分散体を滴下し、1000 rpm × 10 秒のプレスピンの後、3000 rpm × 30 秒の条件でスピンコートを行なった。塗布したシリコンウエハを、実施例 1 と同様の焼成条件で焼成した。シリコンウエハ上に得られた銅薄膜は、膜厚が 0. 6  $\mu\text{m}$ 、体積抵抗値が  $6 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$  と低い値であった。

(実施例 19 : 酸化第一銅分散体の調製、及び銅薄膜の製造例)

精製水 60 ml に無水酢酸銅 (和光純薬工業 (株) 製) 8 g を加え、25℃で攪拌しながらヒドラジン 1 水和物 (和光純薬工業 (株) 製) を加えて還元反応させ、1 次粒子径 10 ~ 30 nm の酸化第一銅微粒子を得た。この酸化第一銅微粒子 0. 5 g にジエチレングリコール 0. 1 g とポリエチレングリコール (平均分子量 200、和光純薬工業 (株) 製) 0. 4 g を加え、超音波分散を施して、酸化第一銅分散体を調製した。同分散体を、スライドガラス上に、長さ 5 cm、幅 1 cm、厚み 20  $\mu\text{m}$  になるように塗布した。焼成炉に上記スライドガラスを入れ、炉内を真空ポンプで脱気した後、焼成炉をアルゴンガスで置換した。焼成炉の温度を室温から 350℃まで 1 時間かけて昇温し、350℃に到達後、この温度でさらに 1 時間加熱処理した。冷却後、厚み 7  $\mu\text{m}$ 、体積抵抗率  $4. 0 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$  の銅薄膜を得た。また、得られた薄膜はスライドガラスとの接着性が高く、スコッチテープによる剥離試験で、剥がれなかった。

(比較例 1 : 金属酸化物微粒子の粒径)

25 平均粒径 2. 8  $\mu\text{m}$  をもつ酸化第二銅粉末 (和光純薬株式会社製) 5 g とジエチレングリコール 5 g を、実施例 1 と同様の分散処理で、酸化第二銅分散体を調製し、実施例 1 と同様の方法でスライドガラス上で分散体塗膜を焼成した。スライドガラス上に得られた金属銅表面には微細な亀裂が多数発生し、銅薄膜としては不完全なものであった。また、SEM で観察したところ、銅粉末間の粒子の融

着は不十分であった。

(比較例 2 : 金属酸化物微粒子の粒径)

- 平均粒径 2.8  $\mu\text{m}$  をもつ酸化第二銅粉末 (和光純薬株式会社製) 5 g とジエチレングリコール 4.5 g と、ポリエチレングリコール (平均分子量 600) 0.5 g を実施例 1 と同様の分散処理で、酸化第二銅分散体を調整し、実施例 1 と同様の方法でスライドガラス上で分散体塗膜を焼成した。スライドガラス上に得られた金属銅表面には微細な亀裂が多数発生し、銅薄膜としては不完全なものであった。また、SEM で観察したところ、銅粉末間の粒子の融着は不十分であった。
- 産業上の利用可能性

- 10 本発明により、安価な金属酸化物を原料に用いて、比較的低温での処理で、基板上に金属薄膜を形成することが可能である。金属酸化物分散体の基板上への塗布厚をコントロールすることによって、金属薄膜の膜厚を任意に制御することが可能である。また、インクジェット塗布法による配線の直描形成が可能であり、同法によって従来の配線形成プロセスで必要であった金属薄膜のフォトリソグラフィとエッチング工程が省略できるので、省資源で低コストな配線形成が可能になる。得られた金属薄膜は電極、配線、回路等の金属配線材料または導電材料の用途に好適に用いられる。また、得られる孔径 1  $\mu\text{m}$  以下の均一で微細な多孔構造を有する多孔性金属薄膜は、例えば、触媒用担体、無機フィルター、導電性材料、熱伝導性材料等の用途に、また、大きな表面積が必要とされるような電極
- 20 などの用途に好適に用いられる。

## 請求の範囲

1. 粒子径が200nm未満の金属酸化物及び分散媒を含む金属酸化物分散体であって、該分散媒が、多価アルコール及び／またはポリエーテル化合物を含む有する該金属酸化物分散体。
2. 多価アルコールの炭素数が10以下である、請求項1記載の金属酸化物分散体。
3. 多価アルコールが、糖アルコールである請求項1または2に記載の金属酸化物分散体。
- 10 4. ポリエーテル化合物が、炭素数2～8の直鎖状および環状のオキシアルキレン基を繰り返し単位とする脂肪族ポリエーテルである、請求項1～3のいずれか1項に記載の金属酸化物分散体。
5. ポリエーテル化合物の分子量が150以上6000以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の金属酸化物分散体。
- 15 6. ポリエーテル化合物が、分子量250以上1500以下のポリエチレングリコール及び／またはポリプロピレングリコールである、請求項5記載の金属酸化物分散体。
7. 金属酸化物を還元することによって得られる金属の体積抵抗値が $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の金属酸化物分散体。
- 20 8. 金属酸化物が酸化銅又は酸化銀である、請求項1～7のいずれか1項に記載の金属酸化物分散体。
9. 金属酸化物が酸化第一銅である、請求項8記載の金属酸化物分散体。
10. 金属酸化物の含有量が、金属酸化物分散体の総重量に対して5～90重量%である、請求項1～9のいずれか1項に記載の金属酸化物分散体。
- 25 11. 金属酸化物分散体中に、金属粉を、該金属粉と金属酸化物微粒子の合計が金属酸化物分散体の総重量に対して5重量%以上95重量%以下となるような量で含有する、請求項1～10のいずれか1項に記載の金属酸化物分散体。
12. 上記金属粉が、金、銀、銅、パラジウム、白金、ニッケル、クロム、

アルミニウム、錫、亜鉛、チタン、タングステン、タンタル、バリウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、ビスマス、イリジウム、コバルト、インジウム、鉄、鉛からなる群より選ばれる金属種の少なくとも一種を含む、請求項 1 1 記載の金属酸化物分散体。

- 5     1 3.   金属酸化物分散体中に、熱硬化性樹脂を金属酸化物分散体の総重量に対して 0. 1 ~ 2 0 重量%含有する、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物分散体。

1 4.   金属酸化物分散体中に、多価アルコール及びポリエーテル化合物以外の、金属酸化物を還元しうる還元剤を、金属酸化物分散体の総重量に対して 0.

- 10   1 ~ 7 0 重量%含有する、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物分散体。

1 5.   多価アルコールの含有量が、金属酸化物分散体の総重量に対して 0. 1 重量%以上 9 5 重量%以下である、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物分散体。

- 15   1 6.   ポリエーテル化合物の含有量が、金属酸化物分散体の総重量に対して 0. 1 ~ 7 0 重量%である、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物分散体。

1 7.   ポリエーテル化合物の含有量が、金属酸化物分散体の総重量に対して 0. 1 重量%未満である、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物分

- 20   散体。

1 8.   請求項 1 6 に記載の金属酸化物分散体を焼成して得られる、1 次粒子径が 2 0 0 n m 未満の金属微粒子が複数個集まり接触部分が融着して形成された金属薄膜。

- 25   1 9.   請求項 1 7 に記載の金属酸化物分散体を焼成して得られる、1 次粒子径が 2 0 0 n m 未満の金属微粒子が複数個集まり接触部分が融着して形成された、多孔構造を有する金属薄膜。

2 0.   請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物分散体を基板に塗布した後、加熱処理することを含む、金属薄膜の製造方法。

2 1.   加熱処理を非酸化性雰囲気中において行うことを含む、請求項 2 0 記

載の金属薄膜の製造方法。

22. 金属酸化物分散体を基板に塗布した後、不活性性雰囲気中で加熱焼成し、引き続き還元性雰囲気中において加熱焼成することを含む、請求項20記載の金属薄膜の製造方法。

- 5 23. 加熱処理温度が50℃以上500℃以下である、請求項20～22のいずれか1項に記載の金属薄膜の製造方法。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/13141

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B22F9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B22F9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6366333 A (Sharp Kabushiki Kaisha), 02 April, 2002 (02.04.02), & JP 2000-239853 A	1-23
Y	JP 5-98195 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 20 April, 1993 (20.04.93), (Family: none)	1-23
Y	JP 11-152506 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 08 June, 1999 (08.06.99), (Family: none)	1-23
Y	JP 11-006004 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 12 January, 1999 (12.01.99), (Family: none)	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
04 February, 2003 (04.02.03)

Date of mailing of the international search report  
18 February, 2003 (18.02.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/13141

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6051614 A (Hidefumi HIRAI), 18 April, 2000 (18.04.00), & JP 5-271718 A	1-23
Y	WO 00/076699 A1 (Akio KOMATSU), 21 December, 2000 (21.12.00), (Family: none)	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int Cl <sup>7</sup> B22F9/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int Cl <sup>7</sup> B22F9/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	次頁参照	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 04.02.03	国際調査報告の発送日 18.02.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山本 一正	4K 7454
電話番号 03-3581-1101 内線 6729		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 6366333 A (Sharp Kabushiki Kaisha) 2002.04.02 & J P 2000-239853 A	1-23
Y	J P 5-98195 A (三ツ星ベルト株式会社) 1993.04.20 (ファミリーなし)	1-23
Y	J P 11-152506 A (住友金属鉱山株式会社) 1999.06.08 (ファミリーなし)	1-23
Y	J P 11-006004 A (住友金属鉱山株式会社) 1999.01.12 (ファミリーなし)	1-23
Y	US 6051614 A (Hidefumi Hirai) 2000.04.18 & J P 5-271718 A	1-23
Y	WO 00/076699 A1 (小松晃雄) 2000.12.21 (ファミリーなし)	1-23